



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 700 937 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.03.1996 Patentblatt 1996/11

(51) Int. Cl.⁶: C08F 10/02, C08F 4/602

(21) Anmeldenummer: 95117503.3

(22) Anmeldetag: 16.05.1990

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

- Antberg, Martin, Dr.
D-65719 Hofheim (DE)
- Böhm, Ludwig, Dr.
D-65795 Hattersheim (DE)
- Rohrmann, Jürgen, Dr.
D-65779 Kelkheim (DE)
- Lüker, Hartmut, Dr.
D-65719 Hofheim (DE)

(30) Priorität: 20.05.1989 DE 3916555

(62) Anmeldenummer der früheren Anmeldung nach Art.
76 EPÜ: 90109207.2

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 07 - 11 - 1995 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(72) Erfinder:
• Spaleck, Walter, Dr.
D-65835 Liederbach (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren

(57) Die Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren im Suspensions- oder Gasphasenverfahren mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren, deren Metallocen-Komponente ein verbrückter Biscyclopentadienyl-Komplex ist, bietet besondere Vorteile.

Der Einsatz dieser Komplexe ergibt bei hoher Aktivität je nach Komplexstruktur Produkte in einem sehr breiten Molmassenbereich und erlaubt die Erzeugung sehr verschiedenartiger Kornmorphologien der Produkte, wie hohe und niedrige Schüttdichte, extrem kleine und extrem große mittlere Korndurchmesser und unterschiedliche Kornformen. Die Vielfalt der erreichbaren Kornmorphologien eröffnet verschiedene Möglichkeiten zum Einsatz solcher Polyethylenpulver in Sinterprozessen.

EP 0 700 937 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren verschiedener Molmassenbereiche mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren.

5 Ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren in Toluol als Suspensionsmittel ist bereits beschrieben worden [vgl. EP 69951]. Die erreichten Molmassen des Polymeren sind relativ niedrig. Über die Morphologie der Polymerisate ist nichts angegeben.

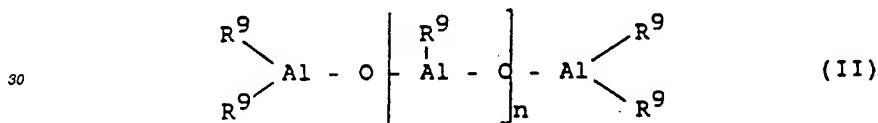
Weiterhin ist ein vergleichbares Verfahren mit einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff als Suspensionsmittel bekannt [vgl. EP 170059]. Die Katalysatoraktivitäten sind allerdings mäßig, die erreichten Schüttdichten des Polymeren liegen zwischen 0,15 und 0,18 g/cm³.

10 Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren durch Polymerisation in der Gasphase beschrieben worden [vgl. EP 206794, 285443 und 294942]. Auch hier werden nur mäßig hohe Molmassen der Polymeren und größtenteils nur schlechte Aktivitäten der Katalysatoren erreicht.

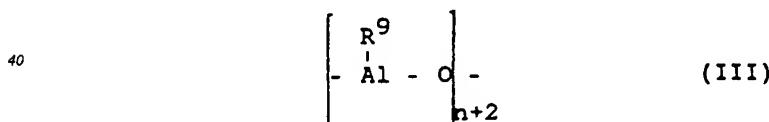
15 Allen vorgenannten Verfahren ist gemeinsam, daß als Metallocen unverbrückte Biscyclopentadienylzirkonkomplexe eingesetzt werden, wobei die Cyclopentadienylreste substituiert oder nichtsubstituiert sind und das Metallocen entweder als solches in die Polymerisation eingesetzt oder durch entsprechende Vorreaktionsschritte mit einem inerten Träger verknüpft worden ist.

20 Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren im Suspensions- oder Gasphasenverfahren mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren, deren Metallocen-Komponente ein verbrückter Biscyclopentadienylkomplex ist, interessante Vorteile bietet.

25 Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren durch Polymerisation von Ethylen oder Copolymerisation von Ethylen mit 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 200 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallkomponente und einem Aluminoxan der Formel II



35 für den linearen Typ und/oder der Formel III



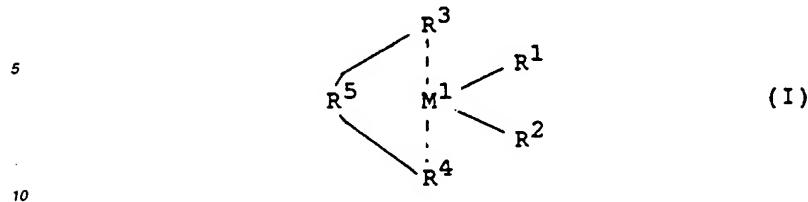
45

für den cyclischen Typ besteht, wobei in den Formeln II und III R⁹ eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines

50

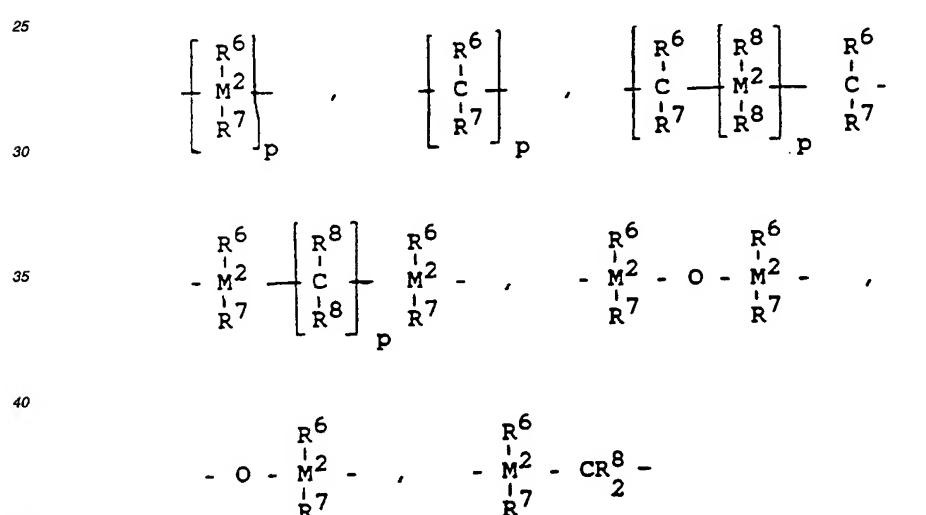
55

Katalysators durchgeführt wird, dessen Übergangsmetallkomponente eine Verbindung der Formel I



ist worin,

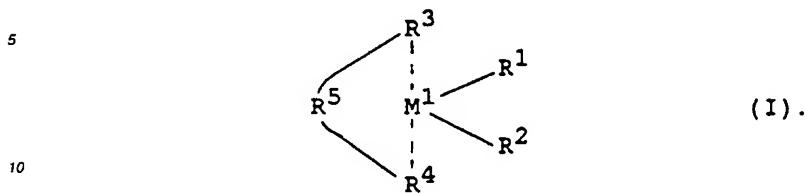
- 15 M^1 Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe bedeuten,
- 20 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,
 R^5



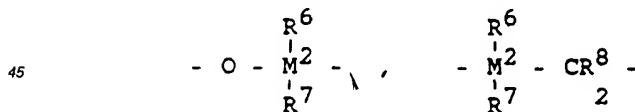
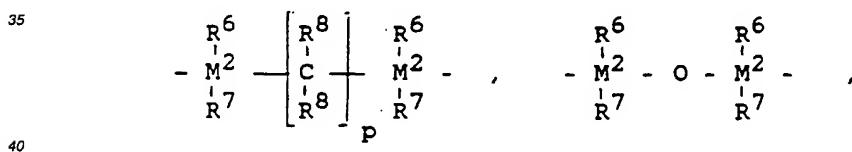
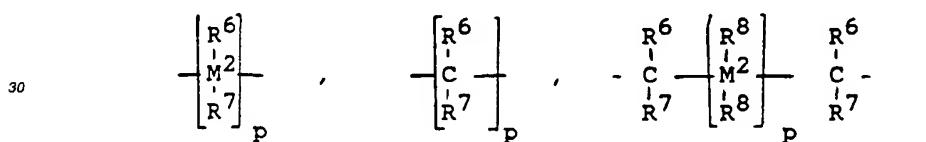
- 50 M^2 = BR^6 , = AIR^6 , = $-Ge-$, = $-Sn-$, = $-O-$, = $-S-$, = SO , = SO_2 , = NR^6 , = CO , = PR^6 oder = $P(O)R^6$ ist, wobei R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^6 und R^7 oder R^6 und R^8 jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,
 p Silizium, Germanium oder Zinn ist und die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 bedeutet.

EP 0 700 937 A2

Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminoxan und einem Metallocen der Formel I



- 15 In Formel I ist M¹ ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob und Tantal, vorzugsweise Zirkon.
R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.
- 20 R³ und R⁴ sind gleich oder verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffest, welcher mit dem Zentralatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann.
Bevorzugt sind R³ und R⁴ Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl oder Fluorenyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können.
- 25 R⁵ ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke, welche die Reste R³ und R⁴ verknüpft und bedeutet



- 50
- = BR⁶, = AlR⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR⁶, = CO, = PR⁶ oder = P(O)R⁶, wobei R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R⁶ und R⁷ oder R⁶ und R⁸ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

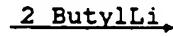
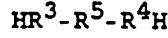
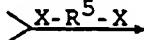
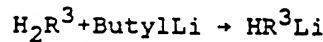
EP 0 700 937 A2

M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium oder Germanium.
 p bedeutet die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5.

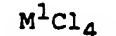
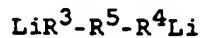
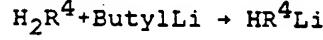
Besonders bevorzugte Metallocene sind: rac-Dimethylsilybis(1-indenyl)zirkondichlorid, rac-Diphenylsilybis(1-indenyl)zirkondichlorid, 1-Silacyclobutylbis(1-indenyl)zirkondichlorid, rac-Dimethylsilybis(1-(3-methylindenyl))zirkondichlorid, rac-1,1,2,2-Tetramethyldisilaethenbis(1-indenyl)-zirkondichlorid, Dimethylsilylisis(1-(3-trimethylsilyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und Diphenylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid.

Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hergestellt werden:

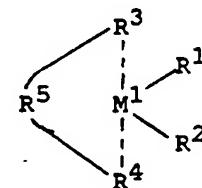
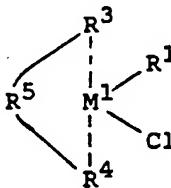
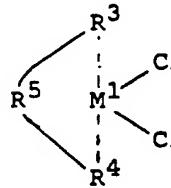
10



15



20



(X = Cl, Br, J, O-Tosyl)

30

35

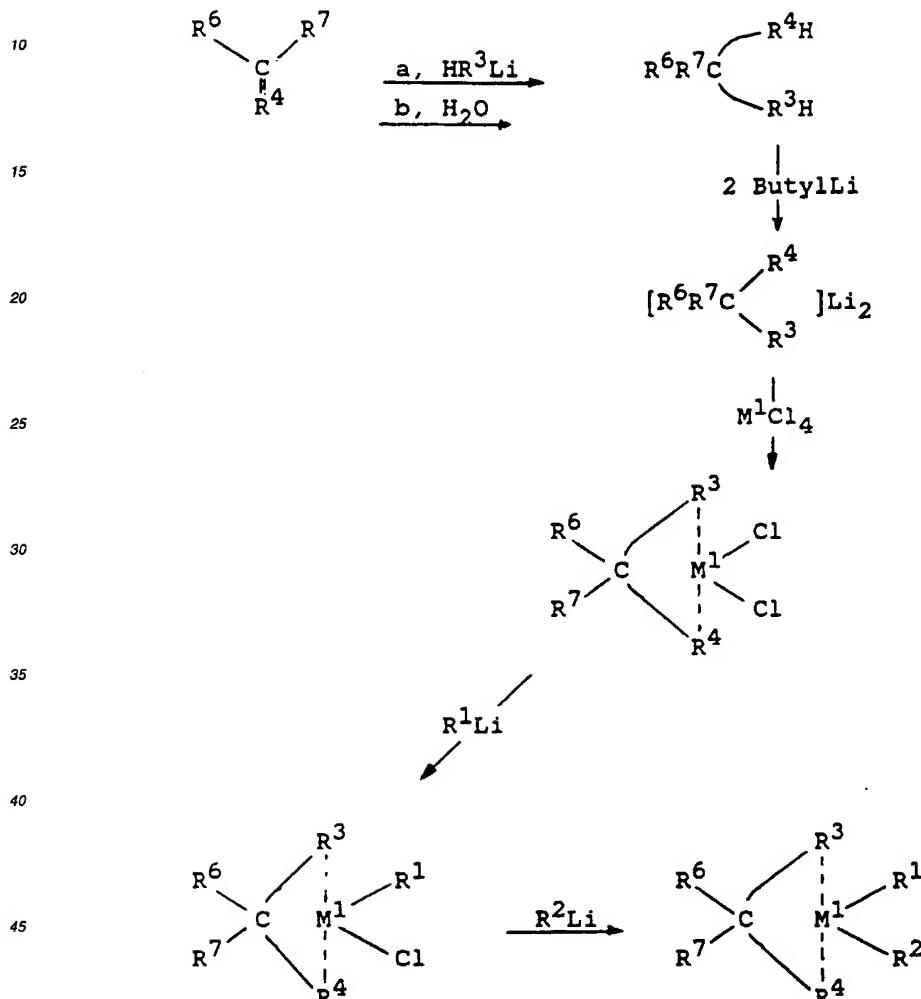
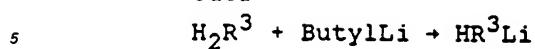
40

45

50

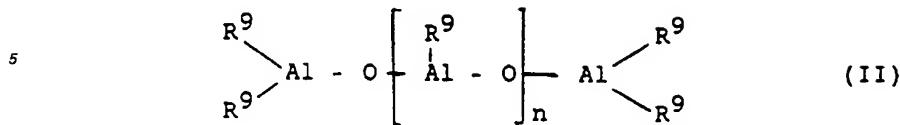
55

oder



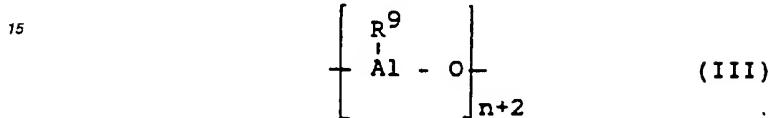
55

Der Cokatalysator ist ein Aluminoxan der Formel II



10

für den linearen Typ und/oder der Formel III



20

für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeuten R^9 eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, Butyl oder Neopentyl, oder Phenyl oder Benzyl. Besonders bevorzugt ist Methyl. n ist eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 40. Die exakte Struktur des Aluminoxans ist jedoch nicht bekannt.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.

Eine Möglichkeit ist die vorsichtige Zugabe von Wasser zu einer verdünnten Lösung eines Aluminiumtrialkyls, indem die Lösung des Aluminiumtrialkyls, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, und das Wasser jeweils in kleinen Portionen in eine vorgelegte größere Menge eines inerten Lösungsmittels eingetragen werden und zwischendurch das Ende der Gasentwicklung jeweils abgewartet wird.

Bei einem anderen Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol aufgeschlämmt und in einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa -20°C mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über 30°C ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von dem Kupfersulfat abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeengt. Es wird angenommen, daß bei diesen Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von -20 bis 100°C in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösungsmittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1:1 bis 50:1 - vorzugsweise 5:1 - und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkan kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden - vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ und $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 16 bzw. 18 mol H_2O /mol $Al_2(SO_4)_3$.

Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxan besteht darin, Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, in dem im Polymerisationskessel vorgelegten Suspensionsmittel zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetztem Aluminiumtrialkyl, das in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam. Dieser Gehalt hat einen noch nicht genau geklärten Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit, der je nach eingesetzter Metallocenverbindung verschieden ist.

55 Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel II und/oder III voraktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff

EP 0 700 937 A2

eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff.
Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 70°C.

Eine deutlich längere Voraktivierung ist möglich, sie wirkt sich normalerweise jedoch weder aktivitätssteigernd noch aktivitätsmindernd aus, kann jedoch zu Lagerzwecken durchaus sinnvoll sein.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, vorzugsweise -30 bis 120°C, insbesondere 50 bis 90°C, durchgeführt.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 200 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 60 bar. Dabei wird die Metallocenverbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-5} bis 10^{-2} mol pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein in Bezug auf Ziegler-Katalysatoren inertes Lösemittel verwendet, also aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktionen.

Neben der Homopolymerisation von Ethylen werden die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zur Copolymerisation von Ethylen mit einem 1-Olefin mit 3 bis 20 C-Atomen eingesetzt. Beispiele für solche 1-Olefine sind Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen.

Die Molmasse des Polymerisats kann in bekannter Weise geregelt werden, vorzugsweise wird dazu Wasserstoff verwendet.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Der Einsatz dieser Komplexe ergibt bei hohen Aktivitäten je nach Komplexstruktur Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymere mit enger Molmassenverteilung (Polydispersität) in einem breiten Molmassenbereich, insbesondere Produkte mit hohen Molmassen, die sich für die Verarbeitung durch Spritzguß und Extrusion eignen und insbesondere eine hohe Verstreckbarkeit der Polymerschmelze aufweisen, und erlaubt die Erzeugung sehr verschiedenartiger Kornmorphologien des Produktes, wie hohe und niedrige Schüttdichten, extrem kleine und extrem große mittlere Kordurchmesser und unterschiedliche Kornformen. Die Vielfalt der erreichbaren Kornmorphologien eröffnet verschiedene Möglichkeiten zum Einsatz solcher Polyethylenpulver in Sinterprozessen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Es bedeuten

VZ = Viskositätszahl in cm³/g,
M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol
M_w/M_n = Molmassenverteilung ermittelt durch Gelpermeationschromatographie (GPC)
d₅₀ = mittlerer Kordurchmesser in µm

Die Angaben von Drucken in den Beispielen sind in bar Überdruck.

Die Dichten der Copolymeren sind nach DIN 53479, Verfahren A bestimmt worden.

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen wurden unter Schutzgas unter Verwendung absoluter Lösemittel durchgeführt.

50 Beispiel 1:

Darstellung von Dimethylsilylbis(1-indenyl)

Eine Lösung von 30 g (0,23 mol) über Aluminiumoxid filtriertes Inden (techn., ~91 %) in 200 cm³ Diethylether wurde unter Eiskühlung mit 80 cm³ (0,20 mol) einer 2,5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Man rührte den Ansatz noch 15 min bei Raumtemperatur und gab die orangefarbene Lösung über eine Kanüle innerhalb 2 Stunden zu einer Lösung von 13,0 g (0,10 mol) Dimethyldichlorsilan (99 %) in 30 cm³ Diethylether. Die orangefarbene Suspension wurde über Nacht gerührt und dreimal mit 100 - 150 cm³ Wasser ausgeschüttet. Die gelbe organische Phase wurde zweimal über Natriumsulfat getrocknet und im Reaktionsverdampfer eingedampft. Das verbleibende orange Öl wurde

EP 0 700 937 A2

4 bis 5 Stunden im Ölpumpenvakuum bei 40°C gehalten und von überschüssigem Inden befreit, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Durch Zugabe von 40 cm³ Methanol und Kristallisation bei -35°C ließen sich insgesamt 20,4 g (71 %) der Verbindung Dimethylsilyl bis(1-indenyl) als weißes bis beiges Pulver isolieren (2 Diastereomere). Fp 79-81°C.

5 Beispiel 2:

Darstellung von rac-Dimethylsilyl bis(1-indenyl)zirkondichlorid (Metallocen A)

- Eine Lösung von 5,6 g (19,4 mmol) Dimethylsilyl bis(1-indenyl) in 40 cm³ THF wurde bei Raumtemperatur langsam mit 15,5 cm³ (38,7 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt. 1 Stunde nach Beendigung der Zugabe wurde die tiefrote Lösung innerhalb 4-6 Stunden zu einer Suspension von 7,3 g (19,4 mmol) ZrCl₄·2 THF in 60 cm³ THF zugetropft. Nach 2 Stunden Röhren wurde der orange Niederschlag über eine Glasfritte abgesaugt und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Man erhielt 1,0 g (11 %) des Metallocens A in Form orangener Kristalle, die sich ab 200°C allmählich zersetzen.
- 15 Korrekte Elementaranalysen. Das EI-Massenspektrum zeigte M⁺ = 448. 1H-NMR Spektrum (CDCl₃): 7,04-7,60 (m, 8, arom. H), 6,90 (dd, 2, β-Ind H), 6,08 (d, 2, α-Ind H), 1,12 (s, 6, SiCH₃).

Beispiel 3:

20 Darstellung von rac-Diphenylsilyl bis(1-indenyl)zirkondichlorid (Metallocen B)

- Eine Lösung von 20 g (48,5 mmol) (C₆H₅)₂Si(Ind)₂, hergestellt aus (C₆H₅)₂SiCl₂ und Lithiumindenyl analog Beispiel 1, in 200 cm³ Diethylether wurde bei 0°C mit 40 cm³ (100 mmol) Butyllithium (2,5 molar in Hexan) umgesetzt. Nach 2 Stunden Röhren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen, der Rückstand mit 100 cm³ Hexan verrührt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das Dilithiosalz zu einer Suspension von 11,3 g (48,5 mmol) ZrCl₄ in 150 cm³ CH₂Cl₂ bei -78°C gegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und erwärmt sich auf Raumtemperatur. Die rote Lösung wurde eingeeigt und der ausgefallene Niederschlag über eine Fritte abfiltriert. Die Extraktion mit Toluol lieferte 2,0 g (7 %) Metallocen B als orangenes Pulver. Korrekte Elementaranalysen. 1H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 6,8-8,2 (m, 18, arom. H), 7,03 (dd, 2, β-Ind H), 6,30 (d, 2, α-Ind H).

30 Beispiel 4:

Darstellung von rac-Dimethylsilyl bis(1-(3-methylindenyl)-zirkondichlorid - (Metallocen G)

- 35 Eine Lösung von 4,89 g (15,5 mmol) (CH₃)₂Si(MeInd)₂ hergestellt aus (CH₃)₂SiCl₂ und 3-Methylindenylithium analog Beispiel 1, wurde mit 12,5 cm³ (30,5 mmol) Butyllithium und 5,84 g (15,5 mmol) ZrCl₄·2THF analog Beispiel 2 umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösemittels wurde der Rückstand mit Toluol extrahiert. Der aus Toluol beim Einengen und Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde aus CHCl₃ umkristallisiert. Es wurden 800 mg (10 %) Metallocen G in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Korrekte Elementaranalysen. 1H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 7,0-7,5 (m, 8, arom. H), 5,71 (s, 2, α-Ind H), 2,30 (s, 6, Ind CH₃), 1,07 (s, 6, SiCH₃).

Beispiel 5:

45 Darstellung von Dimethylsilyl bis(1-(3-trimethylsilyl)-cyclopentadienyl)zirkondichlorid - (Metallocen K)

- 45 Eine Lösung von 3,9 g (11,7 mmol) (CH₃)₂Si[(CH₃)₃SiCp]₂, hergestellt aus Li₂[(CH₃)₂Si(Cp)₂] und (CH₃)₃SiCl, wurde mit 9,4 cm³ (23,4 mmol) Butyllithium und 4,4 g (11,7 mmol) ZrCl₄·2THF analog Beispiel 2 umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösemittels wurde der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Der nach Abziehen des Diethylethers verbleibende Rückstand wurde aus CHCl₃ umkristallisiert. Man erhielt 0,8 g (14 %) des Komplexes als beige Kristalle. Korrekte Elementaranalysen. 1H-NMR-Spektrum: (CDCl₃): 6,95 (dd, 2, CpH), 6,12 (t, 2, CpH), 5,96 (t, 2, CpH), 0,72 (s, 6, Si(CH₃)₂), 0,25 (s, 9, Si(CH₃)₃). Dem NMR-Spektrum war zu entnehmen, daß Metallocen K als Isomerenmischung (43 % rac-Isomeres, 57 % meso-Isomeres) vorlag.

Beispiel 6:

55 Darstellung von Isopropyl(1-Indenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid - (Metallocen P)

Eine Lösung von 6,0 g (47 mmol) Inden (91 %) in 100 cm³ Diethylether wurde bei Raumtemperatur mit 19 cm³ (47,3 mmol) Butyllithium (2,5 molar in Hexan) versetzt. Nach 1 Stunde wurde diese Lösung zu einer Lösung von 6,6-Dime-

thylfulven in 100 cm³ Diethylether bei -78°C zugesetzt. Nach 16 Stunden Röhren bei Raumtemperatur wurde die orange Lösung mit 400 cm³ Diethylether verdünnt und mit 100 cm³ Wasser versetzt. Die gelbe organische Phase wurde noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Das verbleibende braune Öl wurde an 400 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Hexan + 7 % Methylenchlorid eluierte man insgesamt 7,2 g (68 %) der Verbindung Isopropyl(1-indenyl)cyclopentadienyl als gelbes Öl (2 Isomere). Eine Lösung von 7,1 g (32 mmol) dieser Verbindung in 100 cm³ Diethylether wurde bei 0°C mit 28 cm³ (70 mmol) Butyllithium (2,5 molar in Hexan) versetzt. Nach 2 Stunden Röhren bei Raumtemperatur wurde der gelbe Niederschlag über eine Glasfritte abfiltriert und mit Hexan/Diethylether (1:1) gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölumpenvakuum wurde das blaßgelbe Pulver bei -78°C zu einer Suspension von 7,5 g (32 mmol) ZrCl₄ in 100 cm³ Methylenchlorid zugegeben. Nach dem langsam Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt und über eine Glasfritte filtriert, wobei mehrmals mit Methylenchlorid nachgewaschen wurde. Das gelbe Filtrat wurde bis zur Kristallisation eingeeengt. Bei -35°C kristallisierten insgesamt 2,4 g (19%) des Komplexes rac-[(CH₃)₂C(Ind)Cp]-ZrCl₂ in Form gelboranger Kristalle. Korrekte Elementaranalysen. 1H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 6,90-7,75 (m, 4, arom. H), 6,85 (dd, 1, β-Ind-H), 6,52 (m, 2, Cp-H), 6,12 (d, 1, α-Ind-H), 5,82, 5,70 (2 x q, 2 x 1, Cp-H), 2,20; 1,95 (2 x s, 2 x 3, CH₃).

15

Beispiel 7:

Darstellung von Diphenylmethylen(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid - (Metallocen Q)

20 Eine Lösung von 5,10 g (30,7 mmol) Fluoren in 60 cm³ THF wurde bei Raumtemperatur mit 12,3 cm³ (30,7 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von n-Butyllithium langsam versetzt. Nach 40 min wurde die orange Lösung mit 7,07 g (30,7 mmol) Diphenylfulven versetzt und über Nacht gerührt. Zur dunkelroten Lösung wurden 60 cm³ Wasser zugesetzt, wobei sich die Lösung gelb färbte, und die Lösung ausgeethert. Die über MgSO₄ getrocknete Etherphase wurde eingeeengt und bei -35°C der Kristallisation überlassen. Man erhielt 5,1 g (42 %) 1,1-Cyclopentadienyl-(9-fluorenyl)-diphenylmethan als beiges Pulver.

25 2,0 g (5,0 mmol) der Verbindung wurden in 20 cm³ THF gelöst und bei 0°C mit 6,4 cm³ (10 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min Röhren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen, der rote Rückstand im Ölumpenvakuum getrocknet und mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölumpenvakuum wurde das rote Pulver bei -78°C zu einer Suspension von 1,16 g (5,0 mmol) ZrCl₄ gegeben. Nach 30 dem langsam Aufwärmen wurde der Ansatz noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rosafarbene Suspension wurde über eine G3-Fritte filtriert. Der rosarote Rückstand wurde mit 20 cm³ CH₂Cl₂ gewaschen, im Ölumpenvakuum getrocknet und mit 120 cm³ Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknen im Ölumpenvakuum erhielt man 0,55 g des Zirkon-Komplexes (Metallocen Q) in Form eines rosaroten Kristallpulvers.

35 Das orangerote Filtrat des Reaktionsansatzes wurde eingeeengt und bei -35°C der Kristallisation überlassen. Aus CH₂Cl₂ kristallisierten weitere 0,34 g des Komplexes. Gesamtausbeute 1,0 g (36 %). Korrekte Elementaranalysen. Das Massenspektrum zeigte M⁺ = 556. 1H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃): 6,90 - 8,25 (m, 16, Flu-H, Ph-H), 6,40 (m, 2, Ph-H), 6,37 (t, 2, Cp-H), 5,80 (t, 2, Cp-H).

Beispiele 8 - 18:

40

Die Metallocene C, D, E, F, H, I, L, M, N, O, R gemäß Tabelle 2 wurden analog Beispiel 1 und 2 dargestellt. Statt Dimethylchlorsilan wie in Beispiel 1 wurden dabei entsprechende andere Dihalogenverbindungen eingesetzt, die Tabelle 1 zu entnehmen sind. Bei am Fünfring substituierten Komplexen (Metallocen N und O) wurde ein entsprechend am Fünfring substituiertes Inden (analog Beispiel 4) eingesetzt. Bei dem Hafniumkomplex Metallocen R wurde statt ZrCl₄

45

50

55

wie in Beispiel 2 HfCl_4 eingesetzt.

Tabelle 1

| | Beispiel | Metallocen | Dihalogenverbindung |
|----|----------|------------|--------------------------------------|
| 5 | 8 | C | Phenylmethyldichlorsilan |
| | 9 | D | Phenylvinyldichlorsilan |
| | 10 | E | Dimethylidichlorgerman |
| 10 | 11 | F | Cyclotrimethylendichlorsilan |
| | 12 | H | 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dichlorsilan |
| | 13 | I | 1,2-Bis(chlormethylsilyl)ethan |
| 15 | 14 | L | 1,2-Dibromethan |
| | 15 | M | 1,3-Dibrompropan |
| | 16 | N | 1,2-Dibromethan |
| | 17 | O | 1,2-Dibromethan |
| 20 | 18 | R | 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dichlorsilan |

25 **Beispiel 19**

Darstellung von Phenylmethylmethylen(9-fluorenyl)-cyclopentadienylhafniumdichlorid - (Metallocen T)

Das Metallocen T wurde analog Beispiel 7 dargestellt. Statt Diphenylfulven und ZrCl_4 wie in Beispiel 7 wurde aber 30 Phenylmethylfulven und HfCl_4 eingesetzt.

Beispiel 20

Ein trockener 16 dm³-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 10 dm³ eines Benzins (Siedebereich 35 100-120°C) gefüllt. Dann wurde der Gasraum des Kessels durch 5maliges Aufdrücken von 2 bar Ethylen und Entspannen stickstofffrei gespült. Hiernach wurde 1 bar Wasserstoff aufgedrückt und 30 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (10,5 Gew.-% Methylaluminoxan, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung: 750 g/mol) zugegeben. Unter Rühren wurde der Kesselinhalt innerhalb von 15 Minuten auf 60°C aufgeheizt. Durch Zuführen von Ethylen unter Rühren mit 40 250 UPM wurde der Gesamtdruck dann auf 7 bar angehoben. Parallel dazu wurden 3,1 mg Metallocen A in 20 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (Konzentration und Qualität wie oben) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Danach wurde die Lösung in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 65°C gebracht und dann durch entsprechende Kühlung 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der Gesamtdruck wurde während dieser Zeit durch entsprechende Zufuhr von Ethylen bei 7 bar gehalten. Es wurden 160 g Polyethylen erhalten.

45 Am Produkt wurden folgende Werte bestimmt:
VZ = 152 cm³/g, Schüttdichte: 320 g/dm³

Beispiele 21 - 42

50 Es wurde jeweils analog Beispiel 20 verfahren, wobei jedoch folgende Größen variiert wurden:

- Art des Metallocens
- Menge des Metallocens (mg)
- Art der Methylaluminoxanlösung (Gehalt an Methylaluminoxan in Gew.-%, Molmasse M des Methylaluminoxans nach kryoskopischer Bestimmung in g/mol)
- Menge der in den Reaktor gegebenen Methylaluminoxanlösung (cm³)
- Wasserstoffeinsatz (H_2 in bar, bei zahlreichen Versuchen wurde kein Wasserstoff eingesetzt)
- Gesamtdruck P (bar)
- Polymerisationszeit t (min)

EP 0 700 937 A2

- Polymerisationstemperatur T (°C)

Die variierten Polymerisationsparameter sind Tabelle 3, die Polymerisationsergebnisse Tabelle 4 zu entnehmen.

5 Beispiel 43

Ein trockener 16 dm³-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 10 dm³ Benzin (Siedebereich 100-120°C) gefüllt. Dann wurde der Gasraum des Kessels durch 5maliges Aufdrücken von 2 bar Ethylen und Entspannen stickstofffrei gespült. Hiernach wurden 200 cm³ 1-Hexan und 30 cm³ toluolische Methylaluminolösung (10,6 Gew.-% Methylaluminol, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung: 900 g/mol) zugegeben. Unter Rühren wurde der Kessel innerhalb von 15 min auf 60°C aufgeheizt. Durch Zuführen von Ethylen unter Rühren mit 250 UPM wurde der Gesamtdruck dann auf 5 bar angehoben. Parallel dazu wurden 1,3 mg Metallocen E in 20 cm³ toluolischer Methylaluminolösung (Konzentration und Qualität wie oben) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Danach wurde die Lösung in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 80°C gebracht und dann durch entsprechende Kühlung 45 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Gesamtdruck wurde während dieser Zeit durch entsprechende Zufuhr von Ethylen bei 5 bar gehalten.
Es wurden 380 g Ethylen-1-Hexen-Copolymeres erhalten. Am Produkt wurden folgende Werte bestimmt:
VZ = 182 cm³/g
Dichte: 0,934 g/cm³

20 Beispiel 44

Ein trockener 16 dm³-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 10 dm³ Benzin (Siedebereich 100-120°C) gefüllt. Dann wurde der Gasraum des Kessels durch 5maliges Aufdrücken von 2 bar Ethylen und Entspannen stickstofffrei gespült. Hiernach wurden 400 cm³ 1-Hexan und 30 cm³ toluolische Methylaluminolösung (10,6 Gew.-% Methylaluminol, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung: 900 g/mol) zugegeben. Unter Rühren wurde der Kessel innerhalb von 15 min auf 60°C aufgeheizt. Durch Zuführen von Ethylen unter Rühren mit 250 UPM wurde der Gesamtdruck dann auf 5 bar angehoben. Parallel dazu wurden 1,3 mg Metallocen B in 20 cm³ toluolischer Methylaluminolösung (Konzentration und Qualität wie oben) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Danach wurde die Lösung in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70°C gebracht und dann durch entsprechende Kühlung 45 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Gesamtdruck wurde während dieser Zeit durch entsprechende Zufuhr von Ethylen bei 5 bar gehalten.
Es wurden 520 g Ethylen-1-Hexen-Copolymeres erhalten. Am Produkt wurden folgende Werte bestimmt:
VZ = 168 cm³/g
35 Dichte: 0,924 g/cm³

Beispiel 45

Ein trockener 1,5 dm³-Reaktor mit Paddelrührer wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C und Atmosphärendruck mit 200 g Natriumchlorid als Rührhilfe in der Gasphase befüllt. Dann wurden 5 bar Ethylen aufgedrückt und der Rührer auf 600 UPM eingestellt. Durch eine Sprühdüse wurden dann 5 cm³ einer toluolischen Methylaluminolösung (29,3 Gew.-% Methylaluminol, Molmasse 1100 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor gedrückt und der Inhalt 15 min gerührt.
Parallel dazu wurden 1,1 mg Metallocen B in 3 cm³ toluolischer Methylaluminolösung (Konzentration und Qualität wie oben) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Danach wurde diese Lösung ebenfalls durch eine Sprühdüse in den Reaktor injiziert und die Temperatur des Systems auf 80°C angehoben. Nach 20 min Polymerisationszeit wurde der Reaktor entspannt, der Inhalt entleert und durch Auflösen des Natriumchlorids in Wasser, Abfiltrieren und Trocknen das entstandene Polymeren isoliert.
Man erhielt 14,5 g Polyethylen mit VZ = 240 cm³/g.

50

55

Beispiel 46

Es wurde wie in Beispiel 45 verfahren; statt 1,1 mg Metallocen B wurden jedoch 0,9 mg Metallocen E eingesetzt. Man erhielt 10,4 g Polyethylen mit einer Viskositätszahl VZ = 230 cm³/g.

5

Tabelle 2

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| Metallocen | Kurzbezeichnung |
|--|-----------------|
| rac-Dimethylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid | A |
| rac-Diphenylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid | B |
| rac-Phenylmethylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid | C |
| rac-Phenylvinylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid | D |
| rac-Dimethylgermylbis(1-indenyl)zirkondichlorid | E |
| 1-Silacyclobutylbis(1'-indenyl)zirkondichlorid (Isomerenmischung: 57 % rac-Isomeres, 43 % meso-Isomeres) | F |
| rac-Dimethylsilylbis(1-(3-methylindenyl))zirkondichlorid | G |
| rac-1,1,2,2-Tetramethyldisilaethylenbis(1'-indenyl)zirkondichlorid | H |
| rac-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disilabutenylbis(1'-indenyl)zirkondichlorid | I |
| Dimethylsilylbis(1-(3-trimethylsilyl)cyclopentadienyl)zirkondichlorid (Isomerenmischung: 43 % rac-Isomeres, 57 % meso-Isomeres) | K |
| rac-Ethylenbis(1-indenyl)zirkondichlorid | L |
| Propylenbis(1-indenyl)zirkondichlorid | M |
| Ethylenbis(1-(3-trimethylsilylindenyl))zirkondichlorid (Isomerenmischung: 78 % rac-Isomeres, 22 % meso-Isomeres) | N |
| rac-Ethylenbis(1-(3-allyldimethylsilylindenyl))zirkondichlorid | O |
| Isopropyl(1-indenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid | P |
| Diphenylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid | Q |
| rac-1,1,2,2-Tetramethyldisilaethylenbis(1'-indenyl)hafniumdichlorid | R |
| Phenylmethylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylhafniumdichlorid | T |

EP 0 700 937 A2

Tabelle 3

| 5 | Beispiel | Metallocen | | MAO-Lösung | | Menge in Reaktor (cm ³) | H ₂ (bar) | P (bar) | t (min) | T (°C) |
|-----|----------|------------|------------|-----------------|------------|-------------------------------------|----------------------|---------|---------|--------|
| 10 | | Art | Menge (mg) | Gehalt (Gew.-%) | MM (g/mol) | | | | | |
| 15 | 21 | A | 4,0 | 10,5 | 750 | 50 | - | 5 | 60 | 65 |
| 20 | 22 | B | 3,9 | 10,6 | 900 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 25 | 23 | C | 7,2 | 10,7 | 1200 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 30 | 24 | D | 12,2 | 10,6 | 900 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 35 | 25 | E | 8,0 | 10,6 | 900 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 40 | 26 | F | 5,9 | 10,6 | 900 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 45 | 27 | G | 2,5 | 10,5 | 750 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 50 | 28 | G | 1,3 | 10,5 | 750 | 50 | - | 5 | 60 | 65 |
| 55 | 29 | G | 1,2 | 10,6 | 900 | 30 | 2 | 5 | 60 | 75 |
| 60 | 30 | H | 1,4 | 9,9 | 1100 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 65 | 31 | I | 48,3 | 9,9 | 1100 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 70 | 32 | K | 5,3 | 9,7 | 1000 | 60 | - | 5 | 60 | 70 |
| 75 | 33 | L | 1,2 | 10,1 | 1300 | 40 | - | 5 | 300 | 65 |
| 80 | 34 | M | 7,3 | 9,9 | 1100 | 30 | - | 6 | 60 | 65 |
| 85 | 35 | M | 4,3 | 10,1 | 1300 | 30 | - | 5 | 120 | 65 |
| 90 | 36 | N | 6,8 | 9,9 | 1100 | 30 | - | 6 | 65 | 65 |
| 95 | 37 | N | 3,9 | 10,1 | 1300 | 30 | 0,5 | 5,5 | 80 | 65 |
| 100 | 38 | O | 11,6 | 10,7 | 1200 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 105 | 39 | P | 30,5 | 10,6 | 900 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 110 | 40 | Q | 5,0 | 10,6 | 900 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 115 | 41 | R | 6,9 | 10,1 | 1300 | 30 | - | 5 | 60 | 65 |
| 120 | 42 | T | 21,6 | 10,7 | 1200 | 30 | - | 6 | 60 | 65 |

45

50

55

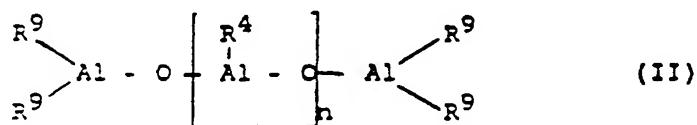
Tabelle 4

| Beispiel | Polymer-Ausbeute (g) | VZ (cm ³ /g) | M _w (g/mol) | M _w /M _n | Schüttdichte (g/dm ³) | d ₅₀ (µm) |
|----------|----------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 21 | 300 | 323 | n.g. | n.g. | 210 | 50 |
| 22 | 140 | 361 | n.g. | n.g. | 280 | n.g. |
| 23 | 65 | 268 | n.g. | n.g. | 300 | n.g. |
| 24 | 90 | 319 | n.g. | n.g. | 310 | n.g. |
| 25 | 290 | 366 | n.g. | n.g. | 140 | n.g. |
| 26 | 140 | 392 | n.g. | n.g. | 180 | n.g. |
| 27 | 450 | 323 | 190000 | 4,5 | 170 | 150 |
| 28 | 500 | 313 | n.g. | n.g. | 200 | 180 |
| 29 | 240 | 36 | n.g. | n.g. | 400 | n.g. |
| 30 | 170 | 911 | 720000 | 3,5 | 210 | 3500 |
| 31 | 590 | 642 | 480000 | 3,7 | 60 | n.g. |
| 32 | 1450 | 162 | n.g. | n.g. | 300 | 50 |
| 33 | 590 | 198 | n.g. | n.g. | 140 | 580 |
| 34 | 220 | 551 | 400000 | 4,0 | 70 | n.g. |
| 35 | 310 | 624 | n.g. | n.g. | 80 | 30 |
| 36 | 480 | 227 | 120000 | 2,3 | 120 | n.g. |
| 37 | 450 | 147 | n.g. | n.g. | 300 | n.g. |
| 38 | 75 | 230 | n.g. | n.g. | 230 | n.g. |
| 39 | 150 | 78 | n.g. | n.g. | 200 | n.g. |
| 40 | 100 | 746 | n.g. | n.g. | 130 | n.g. |
| 41 | 35 | 1222 | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |
| 42 | 60 | 711 | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |

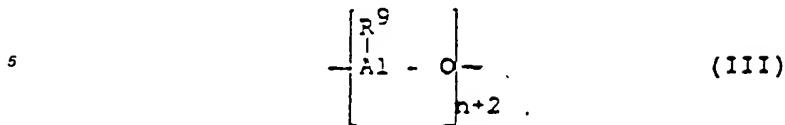
n.g. = nicht gemessen

Patentansprüche

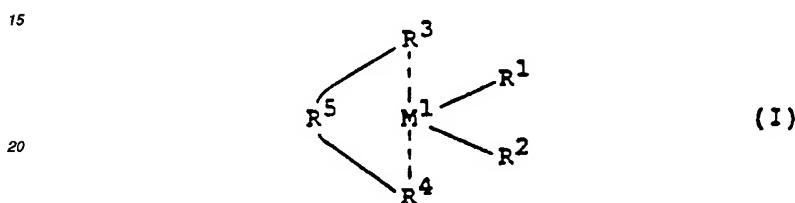
1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren durch Polymerisation von Ethylen oder Copolymerisation von Ethylen mit 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 200 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallkomponente und einem Aluminoxan der Formel II



für den linearen Typ, und/oder der Formel III



10 für den cyclischen Typ besteht, wobei in den Formeln II und III R^9 eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, dessen Übergangsmetallkomponente eine Verbindung der Formel I



25 ist, worin

30 M^1 Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe bedeuten,

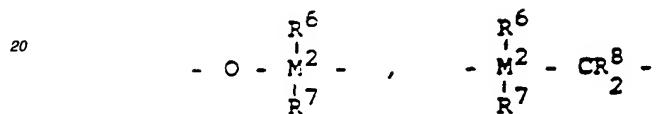
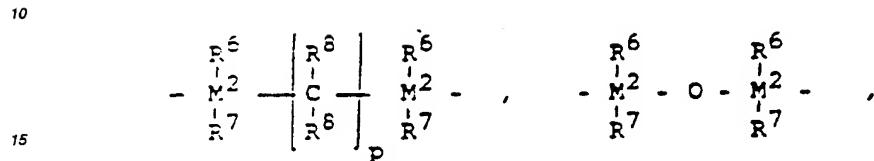
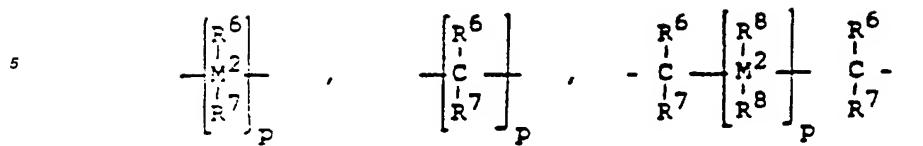
35 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und R^3 Indenyl oder Fluorenyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können, und R^4 Cyclopentadienyl oder Fluorenyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können,

40

45

50

55

R^5 

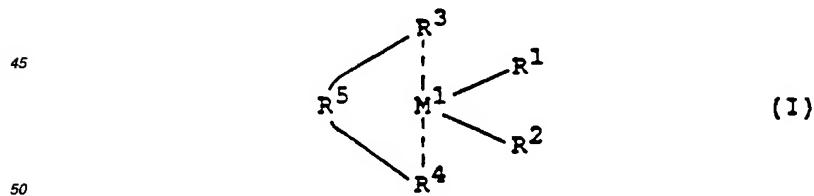
25

= BR^6 , = AIR^6 , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO , = SO_2 , = NP^6 , = CO , = PR^6 oder = $P(O)R^6$ ist, wobei R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^6 und R^7 oder R^6 und R^8 jeweils mit den die verbindenden Atomen einen Ring bilden,

30

M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist und
 p die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 bedeutet.

- 35
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 Indenyl und R^4 Cyclopentadienyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocen Isopropyl(1-indenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid eingesetzt wird.
- 40
4. Verbindung der Formel I



, worin

55

M^1 Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe bedeuten,

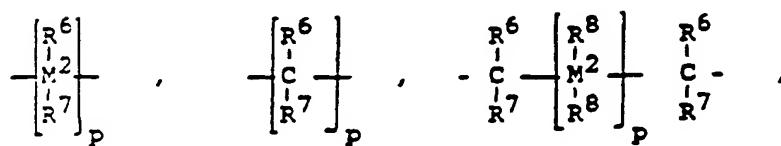
EP 0 700 937 A2

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und R³ Indenyl ist, wobei der Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen kann, und R⁴ Cyclopentadienyl oder Fluorenyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können,

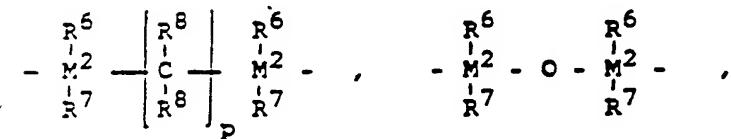
R⁵

5

10

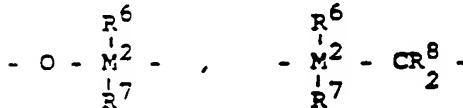


15



20

25



30

= BR⁶, = AIR⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR⁶, = CO, = PR⁶ oder = P(O)R⁶ ist, wobei R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R⁶ und R⁷ oder R⁶ und R⁸ jeweils mit den die verbindenden Atomen einen Ring bilden,

35

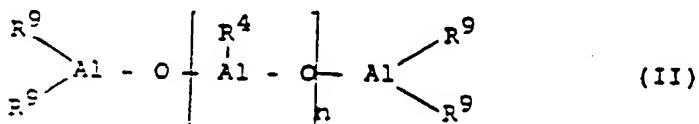
M²

Silizium, Germanium oder Zinn ist und
p die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 bedeutet.

45

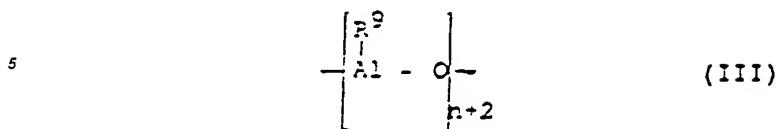
5. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Indenyl und R⁴ Cyclopentadienyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können.
- 40 6. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung Isopropyl(1-indenyl)cyclopentadienyl-zirkondichlorid ist.
7. Katalysator, welcher aus einem Metallocen gemäß einem oder mehrere der Ansprüche 4 bis 6 als Übergangsme-
tallkomponente und einem Aluminoxan der Formel II

50



55

für den linearen Typ und/oder der Formel III



10 für den cyclischen Typ besteht, wobei in den Formeln II und III R⁹ eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 700 937 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
19.02.1997 Patentblatt 1997/08

(51) Int. Cl.⁶: C08F 10/02, C08F 4/602,
C08F 10/00, C07F 17/00

(43) Veröffentlichungstag A2:
13.03.1996 Patentblatt 1996/11

(21) Anmeldenummer: 95117503.3

(22) Anmeldetag: 16.05.1990

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 20.05.1989 DE 3916555

(62) Anmeldenummer der früheren Anmeldung nach Art.
76 EPÜ: 90109207.2

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Spaleck, Walter, Dr.
D-65835 Liederbach (DE)
- Antberg, Martin, Dr.
D-65719 Hofheim (DE)
- Böhm, Ludwig, Dr.
D-65795 Hattersheim (DE)
- Rohrmann, Jürgen, Dr.
D-65779 Kelkheim (DE)
- Lüker, Hartmut, Dr.
D-65719 Hofheim (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren

(57) Die Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren im Suspensions- oder Gasphasenverfahren mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren, deren Metallocen-Komponente ein verbrückter Biscyclopentadienyl-Komplex ist, bietet besondere Vorteile.

Der Einsatz dieser Komplexe ergibt bei hoher Aktivität je nach Komplexstruktur Produkte in einem sehr breiten Molmassenbereich und erlaubt die Erzeugung sehr verschiedenartiger Kornmorphologien der Produkte, wie hohe und niedrige Schüttdichte, extrem kleine und extrem große mittlere Korndurchmesser und unterschiedliche Kornformen. Die Vielfalt der erreichbaren Kornmorphologien eröffnet verschiedene Möglichkeiten zum Einsatz solcher Polyethylenpulver in Sinterprozessen.

EP 0 700 937 A3



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
|--|--|---|--|
| Kategorie | Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrieft Anspruch | |
| E | EP-A-0 426 645 (FINA) * Seite 5; Beispiel 1 * * Seite 5; Tabelle 1 * --- | 1 | C08F10/02 C08F4/602 C08F10/00 C07F17/00 |
| P,X | EP-A-0 355 446 (HOECHST) * Seite 7; Beispiel 1 * * Seite 8; Beispiel 6 * * Ansprüche 5,7 * --- | 4,5,7 | |
| A | J. AM. CHEM. SOC., Bd. 110, 1988, Seiten 6255-6256, XP002019383 EWN JOHN A.: "Syndiospecific propylene polymerizations with group 4 metallocenes" * das ganze Dokument * --- | 1 | |
| A | EP-A-0 185 918 (HOECHST) * Ansprüche 1,2 * * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 11 * ----- | 4 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 25.November 1996 | Prüfer Fischer, B |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : wissenschaftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EP0700937 A2
Process for preparing ethylene polymers
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Inventor(s): Spaleck, Walter, Dr. ; Antberg, Martin, Dr. ; Böhm, Ludwig, Dr. ; Rohrmann, Jürgen, Dr. ; Lüker, Hartmut, Dr.

Application No. EP95117503 A2 A3 EP EP90109207 A2 A3 EP, Filed 19900516, A2 Published 19960313, A3
Published 19970219

Abstract: Ethylene! (co) polymer with 1-olefin(s) prodn. A process is claimed for the prodn. of ethylene polymers (I) by polymerisation of ethylene (B) or copolymerisation of (B) with 3-20C 1-olefins at -60 to 200 deg.C and and 0. 5-200 bar, in soln. suspension or gas phase, in the presence of a catalyst comprising a metallocene as transition metal component and an aluminoxane of formula (R9)2Al-(Al(R9)-O)n -Al(R9)2 (linear type) and/or -(A1(R9)-On+2- (cyclic) (with R9 = R9 = 1-6C alkyl, Ph or benzyl, n = 2-50) the metallocene has the formula (II) M1 = Ti, Zr, V, Nb, or Ta, R1, R2 = H, Hal, 1-10C alk(ox)yl, 6-10C aryl(oxy) 2-10C alkenyl, 7-40C aralkyl or alkaryl or 8-40C aralkenyl, R3, R4 = mono- or poly-nuclear hydrocarbon residue which can form a sandwich structure with the central M1 atom, R 5 = (M2R6R7)p-(CR6R7)p-, -CR6R7(M2R8)2)p-CR6R7-, -M2R6R7(C(R6)2)p-M2R6R7-, -M2R6R7-O-M2R6R7-, -OM2R6R7-, -M2R6R7-C(R8)2-, =Br6, =A1R6, -Ge-, -Sn-, -O-, -SO-, -SO2, =NR6, -CO-, =PR6 or =P(O)R6, (with R6, R7, R8 = 1-10C alk(ox)yl, 1-10C fluoroalkyl, 6-10C aryl or fluoroaryl, 2-10C alkenyl, 7-40C aralkyl or alkaryl, or 8-40C aralkenyl or R6 and R7 or R6 and R8 form a ring with the attached atoms, M2 = Si, Ge or Sn, p = 1, 2, 3 or 4, or 5).

Int'l Class: C08F01002; C08F004602 C08F01000 C07F01700

Priority: DE 3916555 19890520

Designated States: BE DE ES FR GB IT NL

Patents Cited:

EP0426645 (E) [0]

EP0355446 (XP) [0]

EP0185918 (A) [0]

EP0069951 [1]

EP0170059 [1]

EP0206794 [1]

EP0285443 [1]

EP0294942 (A) [1]

Non-Patent Citations:

- J. AM. CHEM. SOC., Bd. 110, 1988, Seiten 6255-6256, XP002019383 EWN JOHN A.: "Syndiospecific propylene polymerizations with group 4 metallocenes"

Patents Citing This One (6):

EP0628566B1 20030326 PHILLIPS PETROLEUM COMPANY

Metallocenes and processes therefor and therewith

WO9954369A1 19991028 MONTELL TECHNOLOGY COMPANY B.V.

PROCESS FOR THE PREPARATION OF COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH ALPHA-OLEFINS

US6448350B1 20020910 Basell Technology Company BV

Process for the preparation of copolymers of ethylene with alpha-olefins
EP1134227A2 20010919 Basell Polyolefine GmbH
Methylene-bridged biscyclopentadienyl compounds
US6388115B1 20020514 Univation Technologies, LLC
Polymerization process for producing easier processing polymers
EP0628566A1 19941214 PHILLIPS PETROLEUM COMPANY
Metallocenes and processes therefor and therewith